

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-238496

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-38446

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月20日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 相澤 和佳奈

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 松林 達朗

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ、電池用セパレータの製造方法および電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、親水性等に優れた電池用セパレータと、該電池用セパレータの容易な製造方法および、該電池用セパレータを使用した高い性能を有する電池を提供することにある。

【解決手段】 ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体で被覆されてなる電池用セパレータおよび該電池用セパレータを用いてなる電池。該重合体は、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有し、重量平均分子量が10万以上であることが望ましい。該電池用セパレータは、該重合体による繊維表面の被覆は、加熱処理もしくは活性光線を照射することで製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を 40 重量%以上含有する重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項 2】 ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量 10 万以上の重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項 3】 重合体がポリアクリル酸であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電池用セパレータ。

【請求項 4】 ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか記載の電池用セパレータ。

【請求項 5】 不織布が湿式不織布であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか記載の電池用セパレータ。

【請求項 6】 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の電池用セパレータ。

【請求項 7】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を 40 重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも 1 種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項 8】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を 40 重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項 9】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量 10 万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも 1 種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項 10】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量 10 万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項 11】 重合体がポリアクリル酸であることを

特徴とする請求項 7 ～ 10 のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項 12】 ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする請求項 7 ～ 11 のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項 13】 不織布が湿式不織布であることを特徴とする請求項 7 ～ 12 のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項 14】 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする請求項 7 ～ 13 のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 ～ 6 のいずれか記載の電池用セパレータを用いることを特徴とする電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池用セパレータ、電池用セパレータの製造方法および電池に関し、特にニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池用の電池用セパレータの製造方法、電池用セパレータおよび電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、小型民生機器だけでなく、大型機器の駆動電源として、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池が普及している。アルカリ二次電池は、高出力、高エネルギー密度、長寿命、高容量といった特性を有しており、広範囲の産業分野での利用が期待されている。

【0003】 アルカリ二次電池は、少なくとも正極、負極、電池用セパレータ、電解液とから構成されている。アルカリ二次電池で使用されている電池用セパレータには、電解液（アルカリ性水溶液）との親和性が良く、吸液速度、保液性が優れていること、長時間の充放電の繰り返しに耐えることができる耐アルカリ性および耐酸化性を有していること、内部抵抗が小さく、電池内部で発生した気体、イオンの透過を妨げることがない十分な通気性を有すること、電池の小型化に対応できるように薄膜であり、かつ厚みが均一で、機械的強度にも優れること等の性能が要求されている。

【0004】 上記特性を満たす電池用セパレータとして、一般に不織布が使用される。不織布を構成する繊維としては、ポリエステル系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリオレフィン系繊維等が用いられている。アルカリ二次電池として、従来一般的であったニッケル-カドミウム電池では、電解液との親和性に優れたポリアミド系繊維からなる不織布が用いられることが多かった。

【0005】 アルカリ二次電池では、充電状態の電池を

高温下で保存すると、容量が低下していく自己放電現象が問題となっている。この一原因として、電池用セパレータの分解生成物による正極の還元反応が考えられている。特に、ポリアミド系繊維は、電解液によって加水分解されるために、分解生成物が生じやすく、自己放電現象が促進されるという欠点を有していた。この現象は、負極として水素吸蔵合金を用いたニッケル-水素電池でより問題となっている。

【0006】このため、耐アルカリ性および耐酸化性に優れたポリオレフィン系繊維を主成分とする不織布が優位に用いられるようになった。しかし、ポリオレフィン系繊維は電解液に対する親和性が低いので、スルホン化処理、親水性単量体のグラフト重合処理、コロナ放電処理、界面活性剤浸漬処理に代表される親水化処理を行う必要がある。

【0007】上記親水化処理のうち、スルホン化処理およびグラフト重合処理は、スルホン酸基およびカルボン酸基を等のイオン交換能を有する官能基をポリオレフィン繊維に導入することができ、かつこれらの官能基が不織布を構成する繊維に結合しているもので、遊離することがないという利点を有している。これらの官能基は、電池内に含まれる窒素化合物、多価金属イオン等の不純物を捕捉し、電池特性を向上させると考えられている。しかしながら、スルホン化処理は、濃硫酸を使用するので、繊維が劣化するという欠点があるほか、作業環境が良くない、製造コストが高いという欠点もある。グラフト重合処理は、主にカルボン酸基を有する単量体および／またはオリゴマーを不織布を構成する繊維に結合させる処理であるが、カルボン酸基を有する単量体は刺激性が強く、作業環境が悪化するという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、優れた親水性、イオン交換能等を有する電池用セパレータと、該電池用セパレータの容易かつ安全な製造方法および、該電池用セパレータを使用した高い性能を有する電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、次の発明を見出すに至った。

【0010】(1) ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【0011】(2) ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【0012】(3) 重合体がポリアクリル酸であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の電池用セパレータ。

【0013】(4) ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか記載の電池用セパレータ。

【0014】(5) 不織布が湿式不織布であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか記載の電池用セパレータ。

【0015】(6) 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか記載の電池用セパレータ。

【0016】(7) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【0017】(8) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【0018】(9) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【0019】(10) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【0020】(11) 重合体がポリアクリル酸であることを特徴とする上記(7)～(10)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【0021】(12) ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする上記(7)～(11)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【0022】(13) 不織布が湿式不織布であることを特徴とする上記(7)～(12)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【0023】(14) 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする上記(7)～(13)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【0024】(15) 上記(1)～(6)のいずれか記載の電池用セパレータを用いることを特徴とする電池。

【0025】本発明の電池用セパレータ(1)～(6)は、ポリオレフィン系繊維からなる不織布であるので、良好な電解液に対する耐性、耐酸化性を有する。また、不織布を構成する繊維表面に、カルボン酸基および／またはスルホン酸基が固定化されているので、アルカリ性電解液に対して良好な親和性を有しているほか、電池性能を劣化させる不純物を有効に捕捉することが可能であり、電池特性を向上させることができる。

【0026】本発明の電池用セパレータ(1)では、不織布を構成する繊維表面に固定化された重合体が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有していることを特徴としている。このため、固定化される重合体量が少なくても、電池セパレータとして必要な電解液に対する親和性、不純物捕捉能等を発現することができる。40重量%未満では、電池用セパレータとして必要な不純物捕捉能、電解液に対する親和性を発現するために、不織布に固定化させる重合体の量を多くしなければならず、コストアップになるばかりか、繊維への固定化が完全にいかずに、一部の重合体が電池内で不純物となる場合がある。

【0027】本発明の電池用セパレータ(2)では、不織布を構成する繊維表面に固定化された、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体が重量平均分子量10万以上であることを特徴としている。カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体は、アルカリ性液に対して溶解性を有するため、電解液に経時的に溶解する場合があるが、重量平均分子量が10万以上の場合には、溶解性が低下して、安定性が増す。

【0028】本発明の電池用セパレータ(3)のように、電池用セパレータ(1)または(2)において、重合体としてポリアクリル酸を好適に用いることができる。ポリアクリル酸はカルボン酸基を含有しているので、電解液に対する親和性、不純物捕捉能を効果的に発現する。

【0029】本発明の電池用セパレータ(4)のように、電池用セパレータ(1)～(3)のいずれかにおいて、ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有すると、不織布の比表面積が大きくなるので、電解液の保液性を上げることもできる。

【0030】本発明の電池用セパレータ(5)のように、電池用セパレータ(1)～(4)のいずれかにおいて、不織布が湿式不織布であると、電池の小型化に対応した薄い電池用セパレータとなる。

【0031】本発明の電池用セパレータ(6)のよう

に、電池用セパレータ(1)～(5)のいずれかにおいて、不織布が水流交絡不織布であると、不織布を構成する繊維が3次的に強固に絡み合っているので、機械的強度が優れた電池用セパレータとなる。

【0032】本発明の電池用セパレータの製造方法

(7)および(9)では、まず、不織布に親水性を発現させる効果を有するカルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、不織布を含浸せしめる。次いで、該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、該重合体と繊維とを融合させて、固定化させる。このようにして得られた電池用セパレータは、不織布の繊維が耐アルカリ性に優れたポリオレフィン系繊維であるので、繊維と融合した重合体は、電解液に溶出し難く、安定である。

【0033】本発明の電池用セパレータの製造方法

(8)および(10)では、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、不織布を含浸せしめる。次いで、該不織布に紫外線、電子線等の活性光線を照射して、繊維表面および／または該重合体にラジカル種等の活性点等形成させる。重合体に生成した活性点と繊維表面に生成した活性点が反応することによって、重合体を繊維表面に化学的に固定化させる。また、重合体に生成した活性点が反応しあうことで、重合体がさらに高分子量となり、繊維と化学的に結合なされていない場合でも、電解液に対して不溶性になる。

【0034】本発明の電池用セパレータの製造方法

(7)～(10)では、スルホン化処理やグラフト重合処理のように、刺激性物質を使用しないので、非常に作業環境が良好である。

【0035】本発明の電池用セパレータの製造方法

(7)および(8)では、良好な電解液に対する親和性、不純物捕捉能等を有する本発明の電池用セパレータ(1)を得ることができる。

【0036】本発明の電池用セパレータの製造方法

(9)および(10)では、不織布の繊維表面に固定化されたカルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する重合体が電解液に対して安定である電池用セパレータ(2)を得ることができる。

【0037】本発明の電池用セパレータの製造方法(11)では、本発明の電池用セパレータ(3)を得ることができる。ポリアクリル酸は廉価なので、工業的に有利である。

【0038】本発明の電池用セパレータの製造方法(12)では、ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することで、重合体の付着効率を高くすることができる。また、電解液の保液性に優れた本発明の電池用セパレータ(4)を得ることができる。

【0039】本発明の電池用セパレータの製造方法(1

3)では、薄膜化が可能な湿式抄造不織布を用いることで、本発明の電池用セパレータ(5)のように、電池の小型化に対応したセパレータを得ることができる。

【0040】本発明の電池用セパレータの製造方法(14)では、不織布が水流交絡不織布であると、工程上強いテンションをかけることが可能であり、作業性が良好である。また、機械的強度が優れた本発明の電池用セパレータ(6)を得ることができる。

【0041】本発明の電池(15)は、電解液に対する親和性等の性質に優れた本発明の電池用セパレータ

(1)~(6)のいずれかを用いてなるので、高容量でかつ自己放電現象が起りにくく、また長寿命であるという秀逸な特性を有する。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0043】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わるカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体において、該重合体を形成するカルボン酸基またはスルホン酸基を含有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、スチレンスルホン酸、ジビニルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸、ビニルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸、アクリル酸ポリエチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0044】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる重合体は、上記単量体の単重合体もしくは、上記単量体と他の単量体の共重合体として得られる。他の単量体としては、(メタ)アクリル酸エステル、イタコン酸モノエステル、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステル、ビニルベンゼン、スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アリルアルコール、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレン、1,5-ヘキサジエン-3-オール、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール等が挙げられる。

【0045】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わるカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体は、これらの酸基を含有しない重合体に対して、グラフト重合処理、加水分解処理、スルホン化処理を行うことで得ることもできる。

【0046】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わるカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体としては、市販の陽イオン交換樹脂を使用することも可能である。陽イオン交換樹脂としては、「デュオライオト」(住友化学製)、

「ダイヤイオン」(三菱化学製)、「ダウエックス」(ダウケミカル製)等が挙げられる。

【0047】本発明の電池用セパレータ(1)および電池用セパレータの製造方法(7)、(8)において、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体の、該酸基を有する単量体の重合体に対する含有量は、40重量%以上が適当である。また、本発明の電池用セパレータ(2)および電池用セパレータの製造方法(9)、(10)において、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体の重量平均分子量は10万以上が適当である。

【0048】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる不織布は、ポリオレフィン系繊維からなる。ポリオレフィン系繊維としては、ポリオレフィン単独からなる繊維、またはオレフィンとその他の単量体との共重合体とからなる繊維をいう。また、ポリオレフィン系繊維と他の繊維の混紡繊維であっても良い。(ポリ)オレフィンとしては、例えば(ポリ)エチレン、(ポリ)プロピレン、(ポリ)メチルペンテン、(ポリ)ブテン、(ポリ)エチレン-プロピレン、(ポリ)エチレン-ブテン-プロピレン等を挙げることができる。また、オレフィンと共重合が可能なその他の単量体としては、酪酸ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール(酢酸ビニルを重合後、鹸化)等を挙げることができる。

【0049】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる不織布に用いることができる繊維の断面形状は、特に制限がなく、円形、楕円形、三角形、星形、T型、U型、Y型、葉状等を用いることができる。また、繊維に空隙を有するものも使用することができる。電池用セパレータに必要な保液性を考慮すると、微細繊維に分割する分割型複合繊維を用いることが好ましい。

【0050】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる不織布に用いることができる繊維は、繊維径は1~30 $\mu$ mが好ましい。また、繊維径が1~10 $\mu$ mの微細繊維を少なくとも一種用いることが好ましい。繊維径が1 $\mu$ mより細いと、不織布が緻密になりすぎて、気体透過性が低下する。逆に30 $\mu$ mよりも太くなると、空隙率は大きくなるものの、比表面積が低下し、保液性が低下する。また、繊維長は1~50mm好ましい。繊維長が50mmを超えると、不織布を製造する際に繊維のもつれが生じ、電池用セパレータの均一性が失われる。

【0051】本発明の電池用セパレータに係わる不織布は、乾式法、湿式抄造法のいずれの方法でも製造できるが、薄膜化に対応するためには、湿式抄造法が好ましい。

【0052】本発明の電池用セパレータに係わる不織布は、機械的強度に優れた水流交絡不織布を優位に用いる

ことができる。水流交絡処理は、不織布を支持体上に単層もしくは複層で載せて、ウェブ上方から水流を噴射して、不織布を構成している繊維を3次元的に交絡させる方法である。この水流交絡処理は、不織布の片面のみに行っても、両面に行っても、何れでも良い。

【0053】本発明の電池用セパレータの製造方法では、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体を含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、不織布を含浸せしめるが、該溶液もしくは分散液の媒体としては、水、有機溶媒を使用することができるが、作業環境が快適なことから水を好適に用いることができる。

【0054】上記溶液もしくは分散液と不織布との濡れ性が低い場合には、溶液もしくは分散液に界面活性剤を添加しても良い。また、含浸前の不織布に対して、コロナ放電処理、グロー放電処理、プラズマ放電処理等の親水化処理を施しても良い。

【0055】本発明の電池用セパレータの製造方法(7)および(9)では、不織布を重合体の溶液もしくは分散液に含浸せしめた後、加熱することによって、重合体を繊維表面に固定化する。加熱温度は、不織布を構成する少なくとも一種の繊維の融点以上に設定する。

【0056】本発明の電池用セパレータの製造方法(8)および(10)に係わる活性光線とは、紫外線、放射線(α線、γ線、電子線、X線、中性子線)等である。このうち、取り扱いおよび不織布の劣化の点から、紫外線と電子線が最も好適に用いられる。

【0057】

【実施例】本発明を実施例により詳説する。

ヘッド番号	1	2	3	4	5
ノズル径(μm)	120	100	100	100	80
ノズル間隔(mm)	1.2	0.6	0.6	0.6	0.8
列数	2	1	1	1	2
圧力(kg/cm <sup>2</sup> )	125	125	125	125	10

#### 【0061】重合体固定化処理

不織布Iを表2記載の水分散液に含浸した後、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い135℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータAを得

#### 【0058】実施例1

##### 湿式不織布の製造

ポリプロピレンとエチレンービニルアルコール共重合体とからなる繊維3デニール、繊維分割後0.2デニール(3.9μm)、繊維長10mmの分割型複合繊維80重量部と、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる繊維1.5デニール、繊維長10mmの芯鞘繊維19重量部とを、ノニオン性界面活性剤1重量%溶液に含浸させたものと、バクテリアセルロース1重量部(乾燥重量)をノニオン性界面活性剤1重量%溶液に含浸させたものとを、水中に投入し、高速ミキサーで3分間攪拌して繊維を離解させた後、往復回転式攪拌機(アジター、島崎製作所製)を装着したチェスト内で緩やかに攪拌した。バクテリアセルロースは、特開平9-25302号公報の実施例記載の方法で得られた精製バクテリアセルロースを使用した。次いで、速やかにポリアクリルアミド0.1重量%水溶液(粘剤)を適宜添加し、引き続き緩やかに攪拌して、均一なスラリーを調製した。該スラリーを用い、丸網抄紙機で幅50cm、坪量50g/m<sup>2</sup>の不織布を製造した。

##### 【0059】水流交絡処理

この上記ウェブを100メッシュのステンレスワイヤーである多孔質支持体上に搬送して、表1表1の条件を有する5つのノズルヘッドと水道水を用いて柱状水流により、両面に交絡処理を施した。交絡の速度は20m/分で、交絡後サクシヨンドラムドライヤーで110℃で乾燥され、湿式水流交絡不織布Iを得た。

【0060】

【表1】

た。不織布の熱ロール接触時間は、30秒であった。電池用セパレータAは、坪量55g/m<sup>2</sup>、重合体付着量5g/m<sup>2</sup>、厚み170μmであった。

【0062】

【表2】

組成物	重量部
ポリアクリル酸(重量平均分子量400万)	5
イオン交換水	95
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.1

#### 【0063】実施例2

##### 重合体固定化処理

不織布Iを表3記載の水分散液に含浸、水切り後、高圧水銀ランプを使用して、85W/cmで紫外線を照射し、110℃のサクシヨンドラムドライヤーで乾燥し

て、電池用セパレータBを得た。電池用セパレータBは、坪量56g/m<sup>2</sup>、重合体付着量6g/m<sup>2</sup>、厚み170μmであった。

【0064】

【表3】

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸 2-エチルヘキシル (単量体重量比5/4/1、重量平均 分子量20万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	5 95 0.2

## 【0065】実施例3

## 重合体固定化処理

不織布Iを表4記載の水分散液に含浸、水切り後、高圧  
水銀ランプを使用して、85W/cmで紫外線を照射  
し、110℃のサクシンドラムドライヤーで乾燥し

て、電池用セパレータCを得た。電池用セパレータC  
は、坪量58g/m<sup>2</sup>、重合体付着量8g/m<sup>2</sup>、厚み1  
70μmであった。

【0066】

【表4】

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸 2-エチルヘキシル (単量体重量比3/5/2、重量平均 分子量15万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	5 95 0.2

## 【0067】実施例4

## 重合体固定化処理

不織布Iを表5記載の水溶液に含浸、水切り後、加速電  
圧200kV、5Mradの電子線を照射し、110℃  
のサクシンドラムドライヤーで乾燥して、電池用セバ

レータDを得た。電池用セパレータDは、坪量57g/  
m<sup>2</sup>、重合体付着量7g/m<sup>2</sup>、厚み170μmであつ  
た。

【0068】

【表5】

組成物	重量部
ポリアクリル酸 (重量平均分子量5万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	10 90 0.1

## 【0069】実施例5

## 重合体固定化処理

不織布Iを表6記載の水分散液に含浸、水切り後、高圧  
水銀ランプを使用して、85W/cmで紫外線を照射  
し、110℃のサクシンドラムドライヤーで乾燥し

て、電池用セパレータEを得た。電池用セパレータE  
は、坪量56g/m<sup>2</sup>、重合体付着量6g/m<sup>2</sup>、厚み1  
70μmであった。

【0070】

【表6】

組成物	重量部
スチレンスルホン酸/スチレン (単量体重量比75/25、 重量平均分子量10万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	10 90 0.1

## 【0071】比較例1

## 重合体固定化処理

不織布Iを表7記載の水分散液に含浸した後、芯成分で  
あるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとから  
なる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い1

35℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータXを得  
た。電池用セパレータXは、坪量60g/m<sup>2</sup>、重合体  
付着量10g/m<sup>2</sup>、厚み170μmであった。

【0072】

【表7】

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸 2-エチルヘキシル (単量体重量比5/65/30、重量 平均分子量3万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	5 95 0.2

## 【0073】実施例6

## 不織布の製造

芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレ  
ンとからなる繊維1.5デニール、繊維長50mmの芯

鞘繊維からなり、乾式不織布を熱ロールで処理（135℃）して、繊維同士を熱圧着し、坪量60g/m<sup>2</sup>の不織布IIを得た。

#### 【0074】重合体固定化処理

不織布IIを表2記載の水分散液に含浸した後、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い135℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータFを得た。不織布の熱ロール接触時間は、30秒であった。電池用セパレータFは、坪量65g/m<sup>2</sup>、重合体付着量5g/m<sup>2</sup>、厚み290μmであった。

#### 【0075】比較例2

#### 重合体固定化処理

不織布IIを表7記載の水分散液に含浸した後、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い135℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータYを得た。電池用セパレータYは、坪量69g/m<sup>2</sup>、重合体付着量9g/m<sup>2</sup>、厚み295μmであった。

#### 【0076】電池用セパレータの評価

電池用セパレータA～FおよびX、Yについて、次の特性評価を行い、その結果を表5にまとめた。

【0077】(i) 電解液吸液速度：各電池用セパレータから2.5×18cmの試験片を採取し、40±5℃の下に予備乾燥を行い、公定水分率以下にした後、試験片を標準温湿度状態の試験室に放置し、その後試験片を1時間以上の間隔で計量し、その前後の質量差が後の質量の0.1%以内になった状態（水分平衡状態）とする。次に試験片を20±2℃における比重1.3の水酸化カリウム溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒に下端を揃えて留めて垂れ下げ、水平棒を降下させて各試験片の下端が5mmだけ液中に浸かった状態となし、30分後に毛細管現象により水酸化カリウム溶液が上昇した高さ（mm）を測定した。

【0078】(ii) 電解液保持率：各電池用セパレータから10×10cmの大きさの試験片を採取し、水分平衡状態となしたときの重量をW（g）とする。次に、上記水酸化カリウム溶液中に試験片を広げて浸漬し、1時間以上放置した後、液中から取り出して試験片の一つの角を吊り下げ、10分後に重量W<sub>1</sub>を測定し、次の式数1より電解液保持率（%）を算出した。

#### 【0079】

#### 【数1】

電解液保持率（%）= [(W<sub>1</sub>-W) / W] × 100

$$\text{カリウムイオン交換量 (meq/g)} = \frac{T_2 \times (S_1/S_2) - T_1}{W_2} \times \frac{E_1}{S_1} \times N \times F$$

但し、T<sub>1</sub>：試験溶液の滴定に使用した0.02N-HCl溶液量（ml）

T<sub>2</sub>：ブランク溶液の滴定に使用した0.02N-HCl

【0080】(iii) 通気度：正極側から発生する酸素が電池用セパレータを経て負極側への透過するしやすさの評価として、フラジール通気度（cc/cm<sup>2</sup>/sec）を測定した。フラジール通気度は、JIS-L-1096により、フラジール型通気度試験機を用いて、試験片を通過する空気量を5回測定し、その平均値を示した。

【0081】(iv) 引張強度：電極板に巻き付ける際に、流れ方向に引っ張りながら巻き付けるために必要な強度と、不織布製造時の取扱性の目安として、縦（抄造流れ方向）の引張強度（kg/2cm幅）を測定した。引張強度は、JIS-P-8113により、各電池用セパレータを幅2cm、長さ20cmに裁断し、テンシロン測定機（オリエンテック社製；HTM-100）を用いて、破断時の荷重を10回測定し、その平均値を示した。

【0082】(v) 電池自己放電特性：正極として発泡式ニッケル極を、負極として水素吸蔵合金を、電解液として比重1.3の水酸化カリウム溶液を、セパレータとして電池用セパレータA～EおよびX～Zを各々用いて、ニッケル-水素電池を作製した。これらの電池を1Cで120%定電流充電した後、電池電圧が1.0Vになるまで1Cで定電流放電し、初期放電容量V<sub>1</sub>を測定した。次いで、1Cで120%定電流充電した状態で60℃の恒温槽に3日間放置した後、1Cで定電流放電し、放電容量V<sub>2</sub>を測定し、次式数2より、容量保存率（%）を求めた。

#### 【0083】

【数2】容量保存率（%）= (V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>) × 100

【0084】(vi) イオン交換量：各電池用セパレータから、1gの試験片を採取し、1NのHCl溶液に、70℃で1時間含浸した後、イオン交換水でpHが6～7になるまで数回洗浄した。次いで、90℃の送風乾燥機で2時間乾燥し、室温まで冷却した後の試験片の重量W<sub>2</sub>を0.01mgまで測定した。重量測定後の試験片を0.01NのKOH溶液約110gに、70℃で1時間含浸した後、試験片を取り出し、溶液を室温まで冷却した。冷却後の溶液約100gを0.01gまで量り取り（S<sub>1</sub>）、pH計（堀場製作所製）を用いて、0.02NのHCl溶液で中和滴定した。ブランク溶液も同様に滴定し、次式数3より、カリウムイオン交換量を算出した。このイオン交換量を不純物捕捉能の指標とした。

#### 【0085】

#### 【数3】

l 溶液量（ml）  
S<sub>1</sub>：採取した試験溶液の重量（g）  
S<sub>2</sub>：採取したブランク溶液の重量（g）



W<sub>2</sub>: 乾燥後の試験片の重量 (g)

E<sub>1</sub>: 試験片を添加した 0.01N-KOH 溶液の総重量 (g)

N: 滴定に使用した HCl 溶液の濃度 (N)

F: HCl 溶液のファクター

【0086】 (vii) アルカリ処理後の電解液吸液速度: 各電池用セパレータから 2.5 × 1.8 cm の試験片を採取し、70℃の比重 1.3 の水酸化カリウム溶液に 3 日間浸漬し、次いでイオン交換水で中性になるまで洗浄した。その後、40 ± 5℃の下に予備乾燥を行い、公  
定水分率以下にした後、試験片を標準温湿度状態の試験

室に放置し、その後試験片を 1 時間以上の間隔で計量し、その前後の質量差が後の質量の 0.1% 以内になった状態 (水分平衡状態) とする。次に試験片を 20 ± 2℃における比重 1.3 の水酸化カリウム溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒に下端を揃えて留めて垂れ下げ、水平棒を降下させて各試験片の下端が 5 mm だけ液中に浸かった状態となし、30 分後に毛細管現象により水酸化カリウム溶液が上昇した高さ (mm) を測定し、耐アルカリ性の指標とした。

【0087】

【表 8】

項 目	電池用セパレータ							
	A	B	C	D	E	F	X	Y
i	87	79	71	78	83	57	56	5
ii	390	367	361	372	385	256	251	150
iii	11.8	11.6	11.5	11.8	10.9	8.6	10.6	8.3
iv	8.1	7.8	7.5	7.6	8.0	6.6	7.4	6.4
v	72	68	66	72	73	58	60	42
vi	0.87	0.60	0.50	1.00	0.39	0.75	0.10	0.07
vii	84	76	66	69	79	53	50	3

【0088】本発明の電池用セパレータ A～F は、グラフト化処理、スルホン化処理等の作業環境に問題がある工程を経ることなく、得ることができた。

【0089】不織布 I を用いた本発明の電池用セパレータ A～E は、同じ不織布を使用して、本発明に係わる重合体に含まれないカルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する重合体で処理を行った電池用セパレータ X と比較して、高い電池用電解液への親和性およびイオン交換能、耐アルカリ性を示した。また、電池用セパレータ A～E を用いた電池では、電池用セパレータ X を用いた場合よりも、自己放電現象が効果的に抑制できるとが確認された。

【0090】不織布 II を用いた本発明の電池用セパレータ F も、同じ不織布を使用して、本発明に係わる重合体に含まれないカルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する重合体で処理を行った比較例の電池用セパレータ Y と比較して、高い電池用電解液への親和性およびイオン交換能、耐アルカリ性を示した。また、電池用セパレータ F を用いた電池では、電池用セパレータ Y を用いた場合よりも、自己放電現象が効果的に抑制できるとが確認された。

【0091】本発明の電池用セパレータ A、B および E

は、重合体がカルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体を 40 重量%以上含有し、かつその重量平均分子量が 10 万以上であるので、本発明の電池用セパレータ C および D と比較しても、低付着量ながら高いイオン交換能および電解液への親和性、耐アルカリ性を示した。

【0092】本発明の電池用セパレータ A～E は、湿式不織布であり、かつ水流交絡処理がなされている。また、微細繊維として分割型複合繊維を用いている。したがって、乾式不織布を用いた電池用セパレータ F と比較して、低坪量ながらも機械的強度に優れ、また地合も良好であった。

【0093】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明の電池用セパレータは、電解液との親和性、耐アルカリ性、通気性、機械的強度、不純物捕捉能等において、優れた特性を有している。したがって、該電池用セパレータを使用した本発明の電池は、優れた自己放電現象抑制能を示す。また、本発明の電池用セパレータの製造方法では、これらの電池用セパレータを、良好な作業環境下で得ることが可能である。